

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intellectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
2 de Octubre de 2003 (02.10.2003)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 03/080223 A1

(51) Clasificación Internacional de Patentes⁷: **B01D 53/62**,
53/74

(21) Número de la solicitud internacional: PCT/ES03/00118

(22) Fecha de presentación internacional:
14 de Marzo de 2003 (14.03.2003)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P200200684 22 de Marzo de 2002 (22.03.2002) ES

(71) Solicitantes (para todos los Estados designados salvo
US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGA-
CIONES CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/Serrano, 117,
28006 MADRID (ES). **CRANFIELD UNIVERSITY**
[GB/GB]; Cranfield, Cranfield, Bedfordshire MK43 OAL
(GB).

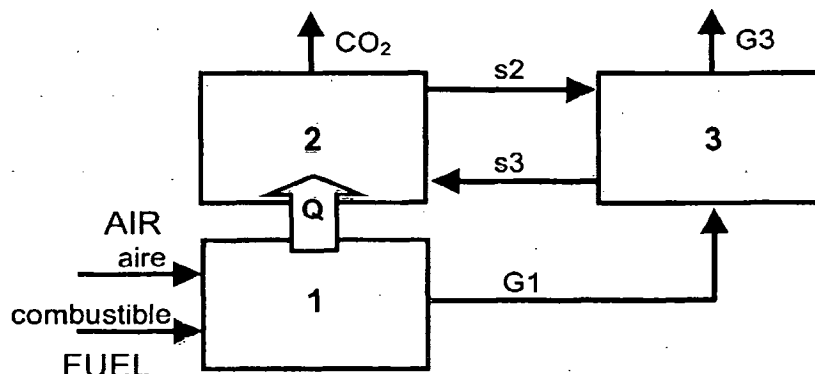
(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
ABANADES GARCÍA, Juan, Carlos [ES/ES]; Insto.
Carboquímica, Consejo Superior de Investigaciones Cien-
tíficas, C/ Miguel Luesma Castan, 4, 50015 ZARAGOZA
(ES). **OAKEY, John** [GB/GB]; Cranfield, Cranfield,
Bedfordshire MK43 OAL (GB).

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: COMBUSTION METHOD WITH INTEGRATED CO₂/SB>2</SB> SEPARATION BY MEANS OF CARBONATION

(54) Título: PROCEDIMIENTO DE COMBUSTIÓN CON SEPARACIÓN INTEGRADA DE CO₂ MEDIANTE CARBONATA-
CIÓN



(57) Abstract: The invention relates to a method of separating CO₂ from flue gases, which can be used at areas with large emis-
sions (thermal power stations using any carbonaceous fuel). The separated CO₂ stream can be used and/or contained in geological
formations. The inventive method aims to reduce the high costs involved in CO₂ separation which prevent large-scale use of the CO₂
containment options outlined in the UN's IPCC reports. Said method consists in bringing flue gases into contact with a calcareous
sorbent (calcined dolomite, limestone) at 650-750 °C, thereby producing the CO₂ capture reaction by means of the rapid carbonation
of the sorbent. The sorbent is regenerated in another reactor (calciner) which operates in CO₂ or CO₂/H₂O atmospheres and at a
pressure equal to or less than atmospheric pressure.

(57) Resumen: Se propone un proceso para la separación de CO₂ de gases de combustión aplicable a puntos de gran emisión (cen-
trales térmicas de cualquier combustible carbonoso). La corriente de CO₂ separada es susceptible de utilización y/o confinamiento
en formaciones geológicas. el proceso propuesto pretende reducir los altos costes de separación de CO₂, que impiden el uso a gran
escala de estas opciones de confinamiento de CO₂, recogidas en los informes del IPCC de la ONU. La invención consiste en poner en
contacto los gases de combustión con un sorbente calcáreo (caliza, dolomita calcinadas) a 650-750°C donde se produce la reacción
de captura de CO₂ por la rápida carbonatación del sorbente. la regeneración del sorbete se lleva a cabo en otro reactor (calcinador)
que trabaja en atmosferas de CO₂ o CO₂/H₂O

[Continúa en la página siguiente]

WO 03/080223 A1



(74) **Mandatario:** REPRESA SÁNCHEZ, Domingo;
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS, OFICINA DE TRANSFERENCIA DE
TECNOLOGÍA, C/Serrano, 113, 28006 MADRID (ES).

(81) **Estados designados (nacional):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO,
RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Estados designados (regional):** patente ARIPO (GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), patente
euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
patente europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE,
ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), patente OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección
"Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al
principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

y en a presión igual o inferior a la atmosférica.

TÍTULO**PROCEDIMIENTO DE COMBUSTION CON SEPARACION INTEGRADA DE CO₂ MEDIANTE CARBONATACIÓN****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

Sector energético. Proceso para la producción de electricidad y/o calor a gran escala con separación integrada de CO₂ de los gases de combustión.

ESTADO DE LA TÉCNICA

- 10 El Panel Internacional para el Cambio Climático de la ONU (IPCC, 2001) considera como una opción de gran interés a medio y largo plazo la captura del CO₂ generado en grandes fuentes estacionarias y su posterior confinamiento en una variedad de formaciones geológicas. La aplicación de estas tecnologías requiere la obtención previa de una corriente altamente concentrada en CO₂
- 15 (Herzog y cols, 1997. El contenido en CO₂ de los gases de combustión en centrales térmicas de distinto tipo varia entre el 3 y el 17% en volumen, por lo que se hace necesaria una etapa de separación previa.
- Existe una variedad de procesos comerciales para la separación de CO₂ en la industria del petróleo, del gas natural y química en general, basados
- 20 principalmente en procesos de absorción a baja temperatura, pero su aplicación a la separación del CO₂ de gases de combustión provenientes de una central térmica presenta grandes limitaciones (Herzog y cols, 1997): los ingentes caudales de gas a tratar requieren instalaciones de gran tamaño y muy costosas, demandan gran cantidad de energía para la regeneración del
- 25 sorbente lo que reduce las eficacias en la generación de electricidad y/o calor útil, los contaminantes en el combustible (SO₂, NO_x) tienden a dañar el absorbente lo que origina altos costes de operación. Por ello, se han propuesto varios procesos nuevos para la generación de energía eléctrica en centrales térmicas de forma más económica incorporando la separación del CO₂ antes,
- 30 durante o después de la combustión (Herzog y cols, 1997. Todos ellos son procesos no comerciales, todavía en desarrollo. Los que se perciben como más competitivos son los basadas (Herzog y cols, 1997) en la combustión del

combustible en mezclas de CO₂/O₂, previa separación del aire en sus componentes; y las basadas en distintas etapas de reformado del combustible con agua y separación de CO₂ a presión con procesos comerciales de absorción física o de membranas (Herzog y cols, 1997. También se investiga intensamente en la optimización de procesos de absorción comerciales a baja temperatura a las condiciones presentes en un gas de combustión (Herzog y cols, 1997.

El proceso propuesto en esta invención se aleja de dichas propuestas y pretende hacer uso del equilibrio:



para la separación de CO₂ de gases de combustión. Este equilibrio ha sido utilizado ya con anterioridad en procesos de separación de CO₂ en el reformado de hidrocarburos y/o en la producción de H₂. Gorin y cols (1963, 1980) han patentado y llevado a escala de demostración procesos basados en "aceptores" de CO₂ que utilizan el equilibrio anterior. López Ortiz y Harrison (2001) también han estudiado la aplicación del equilibrio (1) a la producción de hidrógeno en un único reactor a partir de metano y vapor de agua, y recogen un buen número de patentes y referencias en este campo de separación de CO₂ en ambientes reductores, que se remontan a 1868.

Shimizu et al (1999) proponen por primera vez la utilización del equilibrio (1) para separar CO₂ de los gases de combustión. Plantean poner en contacto con CaO los gases de combustión de una central térmica a temperaturas entorno a 600°C para llevar a cabo la captura de CO₂ mediante la reacción de carbonatación. Los sólidos parcialmente carbonatados se regeneran en un reactor de lecho fluidizado donde se calcinan a temperaturas superiores a 950°C, quemando parte del combustible en presencia de O₂/CO₂. El O₂ necesario para la calcinación proviene de una planta de separación de aire. Los autores reivindican con este proceso un gran ahorro en la planta de separación de aire respecto al uso de mezclas O₂/CO₂ para la totalidad del combustible

(tecnología descrita, entre otros, en Herzog y cols, 1997. Sin embargo, la planta de separación de aire es todavía necesaria en el proceso descrito por Shimizu et al (1999). Además, estos autores ignoran los problemas de degeneración (perdida de capacidad de absorción de CO_2) del sorbente descritos en la

5 literatura cuando se calcina en atmósferas ricas en CO_2 y a temperaturas de 950 °C, altamente sinterizantes.

Referencias

Gorin, E; Retallick, W.B. Method for the production of hydrogen. US patent 1,938,202. 1963

5 Gorin, E.; Synthetic CO₂ acceptor and gasification process therewith. US Patent 4,191,538 March 4, 1980.

Herzog, H.; Drake, E.; Adams, E. CO₂ Capture, Reuse, and Storage Technologies for Mitigating Global Climate Change—A White Paper; DOE 9 of 10 EST: What Future for Carbon Capture and Sequestration? Order No. DE-AF22-96PC01257; U.S. Government Printing Office: Washington, DC, 1997, 10 available at:

IPCC. "Climate Change 2001: Mitigation". Intergovernmental Panel on Climate Change, Technical Summary of the Working Group III Report. Filho et al. 2001, available at:

Lopez Ortiz, A; Harrison D. P.; Hydrogen production using sorption-enhanced 15 reaction. Ind. Eng. Chem. Res. 2001,40, 5102-5109

Shimizu T, Hirama T, Hosoda H, Kitano K, Inagaki M, Tejima K; A twin fluid-bed reactor for removal of CO₂ from combustion processes *Trans IChemE*, 77, A, 1999

20

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Se trata de un nuevo procedimiento de combustión con separación integrada de CO₂ mediante carbonatación basado en la utilización de parte del calor generado en la cámara de combustión por parte del calcinador para mantener la reacción endotérmica de calcinación y regenerar el sorbente, sin la necesidad de utilizar planta de separación de aire; en combinación con un carbonatador para tratar los gases calientes y que a su vez generan energía durante la carbonatación.

El objeto de la invención comprende una cámara de combustión (1) donde se quema cualquier tipo de combustible con aire, preferentemente a temperaturas superiores a 1000 °C generándose calor y una corriente de gases de combustión a alta temperatura con un contenido en CO₂ entre el 3 y el 17% en volumen dependiendo del combustible y del exceso de aire utilizado en la combustión. La cámara de combustión puede ser, de cualquier tipo, un lecho fluidizado, una caldera convencional de combustión de carbón pulverizado, o un quemador de gas natural o de otros combustibles líquidos. La combustión puede realizarse a presión atmosférica o a alta presión.

Nuestra invención se basa en que parte del calor (Q) generado en (1) debe ser transferido al calcinador (2) para mantener la reacción endotérmica de calcinación y regenerar el sorbente de CO₂ (el CaO).

El calcinador (2) trabaja a temperaturas inferiores a 900 °C en atmósferas de CO₂ puro o de CO₂/H₂O. Para rebajar la temperatura de calcinación y aumentar el gradiente térmico entre (1) y (2) puede rebajarse la presión parcial de CO₂ en el calcinador mediante la aplicación de cierto vacío a (2) y/o la inyección de vapor a (2). El intercambio de calor entre (1) y (2) puede ser directo a través de paredes metálicas o indirecto mediante el uso de un sólido inerte (arena, alúmina u otros) que circule continuamente entre (1) y (2) y que sea fácilmente separable de los sólidos activos en la captura de CO₂.

De los gases G1 se extrae calor, para acondicionarlos a una temperatura (entre 200 y 650 °C) adecuada para su tratamiento en el carbonatador (3). Se puede generar electricidad con este calor extraído de G1, y si la combustión en (1) se realiza a presión, los gases de combustión G1 pueden expandirse en una turbina de gas para generar electricidad adicional.

Los gases de combustión enfriados entran a presión atmosférica a la unidad de carbonatación (3). El carbonatador de cualquier tipo puede ser, un reactor de lecho fluidizado circulante, arrastrado, ciclónico dependiendo del tamaño de partícula del CaO y de la velocidad de reacción. En el carbonatador se produce la reacción de carbonatación a 600-750°C y a presión atmosférica, que son condiciones adecuadas para una reacción suficientemente rápida entre el CaO y el CO₂. Esta reacción es exotérmica, por lo que se debe extraer calor de (3) o ajustar una temperatura de entrada de G1 y/o de s2 inferior a 550°C para mantener el reactor (3) a la temperatura deseada. Los gases de combustión G3, que abandonan la unidad (3) a temperaturas entre 600-750°C, contienen una reducida cantidad de CO₂ (idealmente cercana a la de equilibrio a la temperatura de trabajo en (3)). El resto de CO₂ que estaba presente en G1 se encuentra en forma de CaCO₃ y abandona el calcinador (3) en la corriente sólida s3, que contiene una mezcla de CaO y CaCO₃. La corriente sólida s3 se dirige al calcinador (2) para su regeneración como CaO y CO₂.

El calcinador debe operarse para generar una corriente pura de CO₂ a presión inferior a la atmosférica, o una mezcla CO₂/vapor fácilmente separable por condensación del vapor (no incluida en la Figura 1 por simplicidad. Del calcinador sale una corriente de sólidos regenerados (s2) que contienen mayormente CaO, capaz de recarbonatarse de nuevo en (3). Puesto que existirán pérdidas de sorbente por sinterización interna y/o atrición, se requiere la adición de un flujo de sorbente fresco al calcinador que se estima entre el 2 y el 5% de la cantidad del flujo de sólidos en s2, y que no se ha incluido en la Figura 1 por simplicidad. El calcinador puede ser un lecho fluidizado para aprovechar los altos coeficientes de transmisión de calor. También puede ser un lecho arrastrado o de transporte neumático constituido por una bancada de tubos por cuyo interior se hace pasar la corriente s3. En el exterior de los tubos se encontraría el ambiente de combustión (1), con temperaturas nominales de llama que pueden ser superiores a 1300°C.

Las interconexiones de unidades desde el punto de vista de la transferencia de sólidos entre las distintas unidades, así como la separación de los sólidos de los gases que los arrastran, de los sólidos entre sí cuando tienen muy

diferentes tamaños de partícula, se realiza mediante equipos y procedimientos que forman parte del estado del arte de las tecnologías de sistemas fluidizados gas / sólido.

5 BREVE DESCRIPCIÓN DEL CONTENIDO DE LAS FIGURAS

El objeto de la invención se esquematiza en la Figura 1. Comprende una cámara de combustión (1) donde se quema el combustible con aire a temperaturas superiores a 1000°C generándose calor y una corriente de gases de combustión a alta temperatura con un contenido en CO₂ entre el 3 y el 17% en volumen dependiendo del combustible y del exceso de aire utilizado en la combustión. La cámara de combustión puede ser un lecho fluidizado, una caldera convencional de combustión de carbón pulverizado, o un quemador de gas natural o de otros combustibles líquidos. La combustión puede realizarse a presión atmosférica o a alta presión. Parte del calor (Q) generado en (1) debe ser transferido al calcinador (2) para mantener la reacción endotérmica de calcinación y regenerar el sorbente de CO₂ (el CaO). El calcinador (2) trabaja a temperaturas inferiores a 900°C en atmósferas de CO₂ puro o de CO₂/H₂O. Para rebajar la temperatura de calcinación y aumentar el gradiente térmico entre (1) y (2) puede rebajarse la presión parcial de CO₂ en el calcinador mediante la aplicación de cierto vacío a (2) y/o la inyección de vapor a (2). El intercambio de calor entre (1) y (2) puede ser directo a través de paredes metálicas o indirecto mediante el uso de un sólido inerte (arena, alúmina u otros) que circule continuamente entre (1) y (2) y que sea fácilmente separable de los sólidos activos en la captura de CO₂. Por simplicidad, no se ha dibujado en la Figura 1 esta corriente de circulación de sólidos inertes capaces de transportar el calor Q entre (1) y (2).

EJEMPLO DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Se describe como ejemplo as condiciones de operación en las distintas unidades

(1) cámara de combustión de carbón en lecho fluidizado trabajando a 1100°C. Podría ser otro tipo de cámara de combustión (quemadores de gas o pulverizados) con temperaturas nominales de llama superiores a 1300°C.

Se supone que no hay pérdidas de calor y que la combustión del combustible es completa.

- 5 (2) calcinador operando como lecho fluidizado a 850°C. Se trabaja a una presión parcial de CO₂ de 0.3 atm por aplicación de vacío y/o inyección de cierta cantidad de vapor. En estas condiciones la calcinación de los sólidos con CaCO₃ (s3) es rápida y completa. Los sólidos que abandonan el calcinador (s3) solo contienen CaO en el ejemplo (aunque pueden contener otros materiales inertes si se usan dolomitas u otros sorbentes calcáreos como aceptores de CO₂)
- 10 (3) lecho fluidizado de tipo circulante trabajando a 650°C. La carbonatación es muy rápida, pero limitada a un cierto valor de conversión (30% en el ejemplo) debido a los procesos de sinterización interna del CaO. La conversión media elegida (30%) puede aumentarse aumentando el flujo de sorbente fresco que se incorpora a (2). Por simplicidad, en el ejemplo se ha
- 15 omitido este flujo de CaO fresco, que se limitará en condiciones normales de operación al 2-5% del CaO total circulando en s2.

- El carbón del ejemplo tiene un poder calorífico de 25 MJ/kg y un contenido en carbono del 65% en peso. Por cada 100 MW de potencia de la central, se
- 20 generan (exceso de aire del 20%) 2.6 kg/s de °C en forma de CO₂ que están presentes en la corriente de gases de combustión G1 (15.4% vol. CO₂). En el ejemplo, se plantea una eficacia en la captura del CO₂ en los gases de combustión del 80%, por lo que se requieren 32.4 kg/s de CaO totales (corriente s2 y s3) circulando entre el calcinador (2) y el carbonatador (3), de
- 25 los que solo el 30% se carbonatan en (3). Los cálculos se han realizado suponiendo una capacidad calorífica de 900 J/kg para todas las corrientes sólidas y de 1250 J/kg para todas las corrientes gaseosas. La temperatura de referencia en los balances de calor es 20°C. Se supone que no hay pérdidas de calor en ninguna de las unidades.
- 30 Por cada 100 MW que entran a (1), 38.6 MW deben ser transferidos a (2) para mantener la calcinación (9.4 para calentar los sólidos s3 hasta 850 °C y 29.2 MW para la reacción de calcinación), 47.8 son recuperables de G1 como energía útil en, por ejemplo, un ciclo de vapor para generar electricidad, y el

9'

resto (13.6) abandonan el cámara de combustión como calor sensible en la corriente de gases de combustión G1 (a 270°C en el ejemplo) que se alimenta al carbonatador (3). El ejemplo se ha diseñado para que el carbonatador funcione en condiciones autotérmicas cuando la corriente de gases de combustión (G1 a 270°C) se pone en contacto con los sólidos s2 (de los que se ha extraído 16.8 MW de calor útil para enfriarlos, arbitrariamente, a la misma temperatura de 270°C). Por tanto, los 29.2 MW que se generan durante la reacción de carbonatación consiguen mantener la temperatura del carbonatador a 650°C. En las condiciones del ejemplo, 50.1 MW abandonan el carbonatador como calor sensible de gases y sólidos a 650°C (27.4 MW como calor en los gases, de los que se puede extraer calor útil para generar electricidad en el ciclo de vapor, y 22.7 MW en la corriente de sólidos s3). Por tanto, al calcinador (2) entran 38.7 MW desde el cámara de combustión (1) y 22.7 MW desde el carbonatador, como calor sensible en los sólidos s3. La calcinación se produce a 850°C absorbiendo 29.2 MW, y el resto se distribuye en 24.2 MW en los sólidos s3 a 850°C (de los que se puede extraer 16.8 MW de calor útil para enfriarlos a 270°C) y 7.9 en la corriente de CO₂ gas a 850°C, también recuperables en el ciclo de vapor.

Se desea resaltar que en el diseño conceptual descrito en el ejemplo se producirá una pérdida irreversible en la eficacia de generación de electricidad, asociada a la necesaria transferencia de un 38.6% de la energía que entra al cámara de combustión (a 1100°C) a otro sistema a menor temperatura (los 850°C del calcinador). Sin embargo, en términos prácticos, la eficacia de generación de electricidad mediante un ciclo de vapor en el ciclo propuesto debería ser muy similar al original (combustión a 1100°C sin captura de CO₂), por realizarse todos el proceso de separación y regeneración a temperaturas elevadas, de cuyas unidades se puede recuperar energía de forma eficaz con un ciclo de vapor suficientemente optimizado al sistema objeto de invención.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de combustión con separación integrada de CO₂ mediante carbonatación basado en la utilización de parte del calor generado en la cámara de combustión por parte del calcinador para mantener la reacción endotérmica de calcinación y regenerar el sorbente, que comprende una cámara de combustión de cualquier tipo donde se quema cualquier tipo de combustible con aire, sin la necesidad de utilizar planta de separación, en combinación con un carbonatador para tratar los gases calientes y que a su vez generan energía.
2. Procedimiento de combustión con separación integrada de CO₂ mediante carbonatación según la reivindicación 1 caracterizado porque el intercambio de calor puede realizarse de forma directa a través de paredes metálicas que separan la cámara de combustión (a temperaturas superiores a 1000°C) del calcinador (a temperaturas inferiores a 900°C).
3. Procedimiento de combustión con separación integrada de CO₂ mediante carbonatación según la reivindicación 1 caracterizado porque el intercambio de calor puede realizarse de forma indirecta mediante un sólido inerte (arena, alúmina u otros) circulando entre las dos cámaras, y que sea fácilmente separable del sorbente por sus diferentes propiedades de partícula (densidad y/o tamaño) para poder operar de forma continua.
4. Procedimiento de combustión con separación integrada de CO₂ mediante carbonatación según la reivindicación 1 caracterizado por la utilización de un calcinador trabajando a presiones parciales de CO₂ por debajo de la atmosférica, generando una corriente de CO₂ pura o de fácil purificación. La baja presión parcial de CO₂ permite la rápida calcinación a temperaturas moderadas (igual o inferiores a 900°C), con la consiguiente mejora de la actividad del sorbente y aumento de la fuerza impulsora (ΔT) de intercambio de calor hacia el calcinador. Las

presiones parciales de CO_2 por debajo de la atmosférica se consiguen introduciendo vapor (fácilmente separable del CO_2 generado en la calcinación) y/o aplicando vacío al calcinador.

- 5 5. Procedimiento de combustión con separación integrada de CO_2 mediante carbonatación según la reivindicación 1 caracterizado por la utilización de un carbonatador de polvo de CaO y CO_2 , que puede ser un lecho fluidizado circulante, un lecho arrastrado, o un reactor ciclónico (dependiendo del tamaño de partícula del CaO y de la velocidad de reacción) donde se produce la reacción de carbonatación del CaO o
- 10 captura de CO_2 entre 600-750°C.

1/1

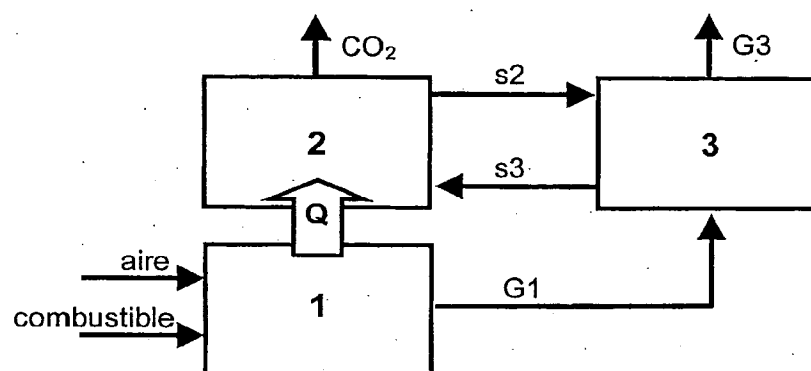


FIGURA 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES03/00118

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC⁷ B01D 53/62, 53/74 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC⁷ B01D Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CIBEPAT, EPODOC, WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2291051 A (DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 January 1996, pages 8 to 11, figure 3	1,5
X	ES 2003265 A (SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METALICOS) 16 October 1988, abstract, columns 1 to 5	1,4
A	EP 487102 A (HITACHI) 27 May 1992, the whole document	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 20 May 2003 (20.05.03)		Date of mailing of the international search report 26 May 2003 (26.05.03)
Name and mailing address of the ISA/ SPTO		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/ES03/00118

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 2291051 A	17.01.1996	JP 8024571 A,B US 5665319 A	30.01.1996 09.09.1997
ES 2003265 A	16.10.1988	GB 2203674 A,B FR 2614291 A,B DE 3736740 A BR 8801882 A US 4797141 A PT 85833 A,B IT 1228265 B MX 167940 B	26.10.1988 28.10.1988 17.11.1988 22.11.1988 10.01.1989 12.05.1989 05.06.1991 23.04.1993
EP 487102 AB	27.05.1992	JP 4190831 A DE 69111754 D	09.07.1992 07.09.1995

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BEST AVAILABLE COPY

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°
PCT/ ES03/00118

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

CIP⁷ B01D 53/62, 53/74

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima consultada (sistema de clasificación, seguido de los símbolos de clasificación)
CIP⁷ B01D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT, EPODOC, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
X	GB 2291051 A (DIRECTOR-GENERAL OF AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 17 enero 1996, páginas 8 a 11; figura 3	1,5
X	ES 2003265 A (SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CARBUROS METALICOS) 16 octubre 1988, resumen; columnas 1 a 5	1,4
A	EP 487102 A (HITACHI) 27 mayo 1992, todo el documento	1-5

☐ En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos ☒ Los documentos de familia de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional. 20 mayo 2003 (20.05.2003)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional
26 MAY 2003 26. 05. 03

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.
n° de fax +34 91 3495304

Funcionario autorizado
Marta Ojanguren

n° de teléfono + 34 91 3495474

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL
 Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional n°

PCT/ES03/00118

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
GB 2291051 A	17.01.1996	JP 8024571 A,B US 5665319 A	30.01.1996 09.09.1997
ES 2003265 A	16.10.1988	GB 2203674 A,B FR 2614291 A,B DE 3736740 A BR 8801882 A US 4797141 A PT 85833 A,B IT 1228265 B MX 167940 B	26.10.1988 28.10.1988 17.11.1988 22.11.1988 10.01.1989 12.05.1989 05.06.1991 23.04.1993
EP 487102 AB	27.05.1992	JP 4190831 A DE 69111754 D	09.07.1992 07.09.1995

Formulario PCT/ISA/210 (anexo-familias de patentes) (julio 1998)

BEST AVAILABLE COPY